Über asymmetrische Triacylmethane

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
WALTER SCHMID
aus Nagold

1938

Buchdruckerei Albert Becht, Tübingen, Hirschgasse 16

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.

Dekan: Prof. Dr. Lehmann

Berichterstatter: Hofrat Prof. Dr. Schlenk
Dozent Dr. W. Theilacker

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn

Privatdozent Dr. W. Theilacker

unternommen und im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Ich möchte meinem hochverehrten Lehrer für sein stetes Interesse, sowie seine vielseitige Unterstützung und Förderung, die er mir während meiner Studienzeit und vor allem bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Gleichzeitig sei es mir gestattet, dem Vorstand des Chemischen Instituts, Herrn

Hofrat Professor Dr. W. Schlenk,

für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Einleitung.

Nach Werner werden die komplexen Anionen der Borsäure, der Kohlensäure, der Salpetersäure und analog auch das Kation des Guanidins folgendermaßen formuliert:

$$[BO_3]^{---}, [CO_3]^{--}, [NO_3]^{-} \text{ und } [C(NH_2)_3]^{+}$$

Nun sagen aber alle diese Komplexformeln Werners nichts über die Bindungsverhältnisse innerhalb des Komplexes aus, sie geben nur an, daß die drei Liganden des Zentralatoms gleichwertig sind. Will man sich über die Bindungsverhältnisse z. B. im Guanidoniumion Klarheit verschaffen, so muß die Lösung dieser Frage zum mindesten so beschaffen sein, daß sie allgemeine Gültigkeit für die komplexen Ionen vom Typus

$$[BX_3]$$

hat.

Das Guanidoniumion wurde nun von mehreren Autoren auf verschiedene Weise formuliert, die wichtigsten dieser Formulierungen sollen im folgenden kurz ausgeführt werden:

W. Madelung[1]) bevorzugt für das Guanidoniumion die Werner'sche Komplexformel

$$[C(NH_2)_3]^{+}$$

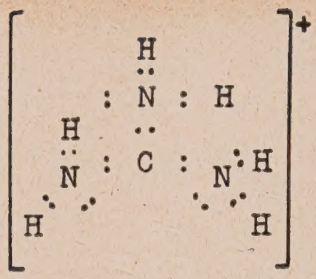
bzw., da nach seiner Auffassung die peripheren Atome dem Zentralatom die Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons aufzwingen, die Formulierung als Carboniumion

$$[\overset{+}{C}(NH_2)_3].$$

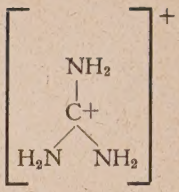
Im Sinne der Oktettheorie erhält man dann für das Guanidoniumion folgende Formeln[2]):

---

1) Ann. 427, 57,58 [1922].
2) *W. Madelung*, Zeitschr. Elektrochemie 37, 204 [1931].

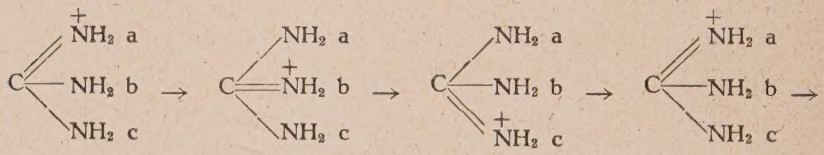


oder in der gewöhnlichen Schreibweise mit Valenzstrichen



Das Zentralatom trägt bei dieser Formulierung ein Elektronensextett und eine positive Ladung.

Lecher[3]) hat, um die Gleichwertigkeit der drei Stickstoffatome im Guanidoniumion zu erklären, eine Oszillationsformel aufgestellt, die durch das folgende Schema dargestellt wird:



Die Doppelbindung wandert in diesem Falle dauernd von a nach b, dann nach c und wieder nach a usw., auf diese Weise werden die Stickstoffatome gleichwertig, da jedes N-Atom im Verlauf der Oszillation einmal die Doppelbindung und die positive Ladung trägt.

Die modernste Auffassung über Verbindungen mit einfachen und mehrfachen Bindungen vertritt L. Pauling[4]). Er folgert auf Grund quantenmechanischer Ueberlegungen, daß bei organischen Verbindungen mit mehrfachen Bindungen die Elektronenverteilung nicht vollständig der Anordnung entspricht, wie sie durch eine Valenzstrichformel wiedergegeben wird (1 Strich = 1 Elektronenpaar); vielmehr stehen sämtliche anderen „möglichen Verteilungsfunktionen für die Elektronendichte im Molekül" mit diesem einfachsten Zustand im Energiegleichgewicht, es liegt, wie man sagt, „Resonanz" zwischen den verschiedenen „elektromeren" Strukturen vor. Das bedeutet quantenmechanisch gesprochen, daß sich die Lage der die Doppelbindungen ver-

3) Ann. **445**, 48,62 [1925].
4) Proc.Nat.Acad.Sci. U.S.A., **18**, 295 [1932].

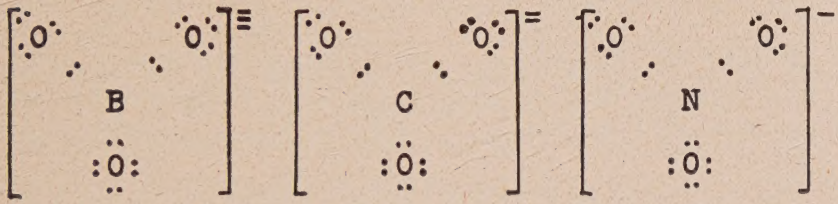
vermittelnden [π-]Elektronen nicht mehr feststellen läßt, sie sind sozusagen über alle Bindungen „verschmiert".

Auf das vorhin diskutierte Beispiel des Guanidoniumions übertragen, sagen die Formulierungen von Lecher und Pauling im Grunde genommen dasselbe aus, nur ist letztere auf den moderneren Anschauungen der Quantenmechanik aufgebaut.

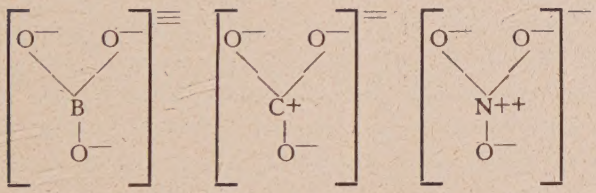
Die eingangs erwähnten Ionen vom Typus

$$]BX_3]$$

zeichnen sich nun alle dadurch aus, daß das Zentralatom bei den Formulierungen nach Madelung gar keine oder positive Ladungen trägt, wie aus folgenden Formelbildern ersichtlich wird:



bzw.



Auf Grund von chemischen [5]) und kristallographischen Befunden [6]) an Verbindungen, die solche komplexen Ionen enthalten, ergibt sich, daß die Komplexionen alle eben gebaut sind, d. h. daß das Zentralatom mit seinen Liganden in einer Ebene liegt. Daß alle Verbindungen, deren Zentralatome Elektronensextette besitzen, eben gebaut sind, geht aus Untersuchungen am Bortrichlorid hervor. Aus dem Dipolmoment null [7]) folgt nämlich für letzteres ein ebenes Modell.

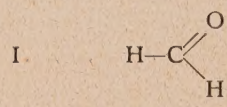
---

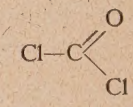
5) *H. Lecher*, Ann. **438**, 155 [1924].

6) s. z. B. *P. P. Ewald* und *C. Hermann*, Strukturberichte 1913—1928, S. 295, 313, 316 ff.; und *W. Theilacker*, Z.Kristallogr.Mineral. **76**, 303 [1931]; **90**, 51, 77, 256 [1935].

7) *E. Bergmann* und *L. Engel*, Physik. Zeitschr. **32**, 507 [1931]. Zeitschr. phys. Chem. [B] **13**, 244 [1931]; *W. Nespital*, Zeitschr. phys. Chem. [B] **16**, 176 [1932].

Formuliert man andererseits diese Ionen, — mit Ausnahme des Borations, für das nur eine Formulierung mit einem Elektronensextett in Frage kommt — nach Lecher bzw. Pauling, so ergibt sich ebenfalls ebene Struktur. Aus den Isomerieerscheinungen bei ungesättigten Verbindungen geht nämlich hervor, daß die Liganden eines ungesättigten C-Atoms mit diesem Atom in einer Ebene liegen müssen[8]). Diese Struktur ist auch für zwei einfache derartige Verbindungen, den Formaldehyd [I] und das Phosgen [II]

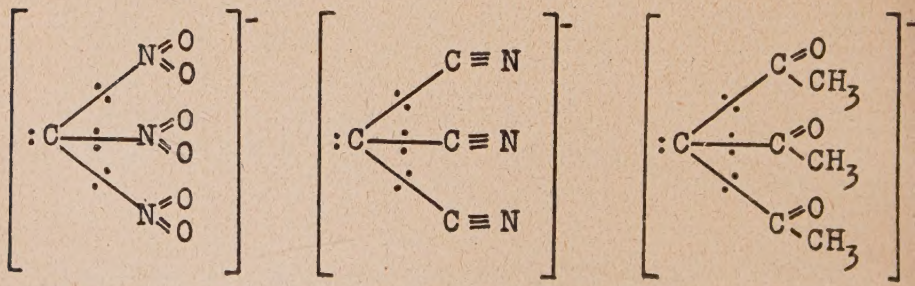




mit Hilfe des Ramaneffekts sichergestellt[9]). Die Untersuchung des räumlichen Baues der oben genannten Komplexionen läßt deshalb keine Entscheidung zwischen den beiden Formulierungen zu.

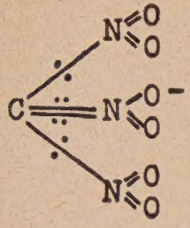
Geht man aber zu Komplexionen über, deren Zentralatome im Sinne der Madelung'schen Formulierung negative Ladungen tragen, so ändern sich die Verhältnisse. Verbindungen von solchem Charakter sind z. B. die Anionen des Trinitromethannatriums, Cyanoformnatriums und des Triacetylmethannatriums. Formuliert man die komplexen Ionen dieser Verbindungen im Sinne der beiden oben diskutierten Anschauungen, so erhält man folgendes Bild:

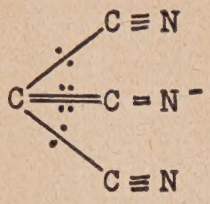
Nach Madelung:

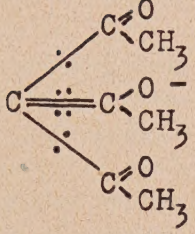


8) *K. Freudenberg*, Stereochemie, Leipzig, Wien 1933, 647.
9) *K. Freudenberg*, Stereochemie, Leipzig, Wien 1933, 156.

Nach Lecher-Pauling:







Die Madelung'schen Formeln besitzen im Gegensatz zu denen der am Anfang besprochenen Verbindungen durchweg ein Zentralatom mit einer negativen Ladung und einem Elektronenoktett. Eines der vier Elektronenpaare ist an keiner Bindung beteiligt, wir haben ein sogenanntes einsames Elektronenpaar vor uns, das nun eine ganz andere Struktur dieser Ionen bedingt.

Verbindungen von ähnlichem Charakter — ein Elektronenoktett, drei Substituenten und ein einsames Elektronenpaar — sind das Ammoniak und seine Abkömmlinge, die Amine. Diese Elektronenkonfiguration bewirkt, wie hier einwandfrei feststeht[10], einen pyramidalen Aufbau, d. h. das Zentralatom und seine drei Substituenten liegen nicht in einer Ebene.

Die Lecher-Pauling'schen Formeln (eine doppelte und zwei einfache Bindungen am Zentralatom) lassen dagegen auch für diese Verbindungen einen ebenen Bau erwarten.

Gelingt es nun auf irgendeine Weise den Bau dieser Anionen vom Typus

$$[CX_3]^-$$

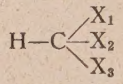
zu ermitteln, so kann damit zwischen den beiden Anschauungen entschieden werden. Dafür gibt es zwei verschiedene experimentelle Wege. Der eine besteht darin, daß man Verbindungen dieser Art röntgenographisch untersucht und auf diese Weise den Bau der komplexen Anionen direkt ermittelt. Der andere

10) s. z. B. *K. Freudenberg*, Stereochemie, Leipzig, Wien 1933, 1158 ff.

Weg beruht auf einer stereochemischen Ueberlegung. Stellt man nämlich Verbindungen vom Typus

$$[CX_3]^- Me^+$$

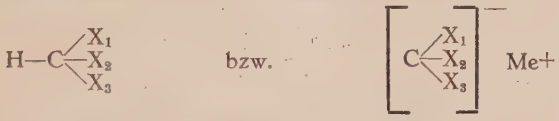
mit drei verschiedenen Liganden X dar, so enthalten diese, wenn der pyramidale Aufbau auf Grund der Madelung'schen Formulierung zutrifft, keine Symmetrieebene und müssen deshalb in Spiegelbildformen auftreten. Derartige Verbindungen sollten deshalb in optische Antipoden zerlegbar sein, bzw. die optische Aktivität der Verbindung



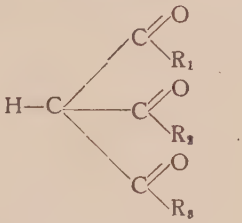
sollte bei der Ueberführung in Metallderivate nicht verloren gehen. Dieser letztere Weg wurde im folgenden eingeschlagen.

Theoretischer Teil.

Für die Darstellung von Verbindungen des Typs



scheiden von den oben angeführten Beispielen Trinitromethan und Tricyanmethan von vornherein aus, da wir in diesem Falle keine Möglichkeit besitzen, drei verschiedene Reste X einzuführen. Dagegen lassen sich analoge Triacylmethane



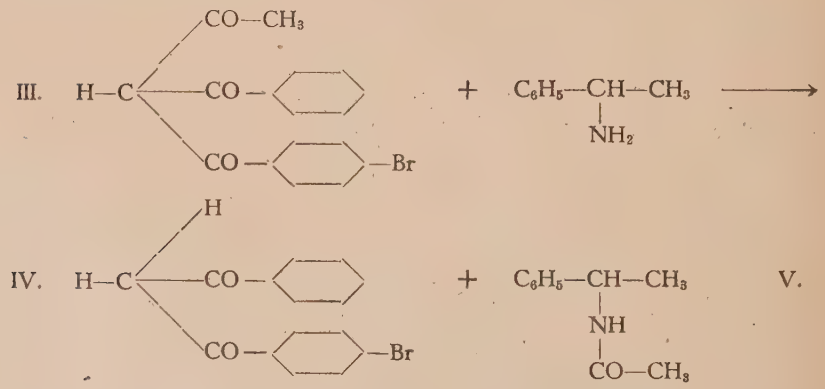
ohne weiteres darstellen.

Um solche Triacylmethane in optische Antipoden zu zerlegen, kann man auf verschiedene Weise vorgehen. Da die Triacylmethane bereits schon erheblich starke Säuren sind, kann man Salze mit optisch aktiven Basen darstellen und auf diese Weise eine Zerlegung in Spiegelbildformen versuchen. In diesem Falle würde man direkt zu dem optisch aktiven Anion

gelangen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, eine basische Gruppe in das Molekül einzuführen und damit eine Salzbildung mit optisch aktiven Säuren zu erreichen. Der dritte Weg endlich beruht auf der Darstellung von Hydrazonen bzw. Semicar-

bazonen mit optisch aktiven Hydrazinen bzw. Semicarbaziden. Die letzten beiden Wege würden zunächst zu optisch aktiven Triacylmethanen führen, deren Verhalten beim Uebergang in das Anion zu prüfen wäre. Alle drei Möglichkeiten wurden versucht.

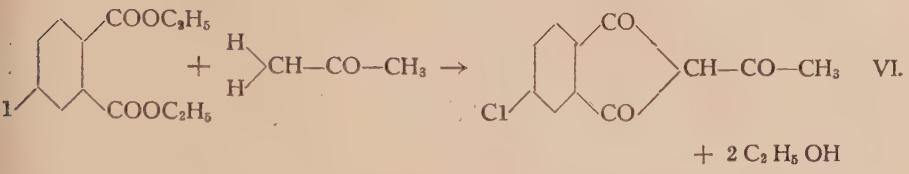
Bereits L. Claisen[11]) hat ein Triacylmethan mit drei verschiedenen Acylresten, das Acetyl-benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan [III] dargestellt. Wir versuchten dieses Triketon mit Hilfe optisch aktiver Basen zu spalten, konnten jedoch mit Cinchonin kein kristallisiertes Salz erhalten. Geht man zu einer stärkeren optisch aktiven Base, dem α-Phenyläthylamin über, so erhält man in diesem Falle wohl ein kristallisiertes Salz, das aber beim Umkristallisieren in ein Substanzgemisch zerfällt, aus dem Benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan isoliert werden konnte. Es ist also zweifellos bei der Einwirkung des Amins ein Zerfall in Benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan [IV] und Acet-(α-phenyläthyl)-amid [V] eingetreten.



Wenn die Spaltung eines derartigen Triacylmethans in optische Antipoden Erfolg haben sollte, mußte vor allen Dingen versucht werden, zu einer gegen Amine beständigeren Verbindung zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde das 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 [VI] dargestellt. Phthalsäureanhydrid wurde chloriert[12]) und die auf diese Weise erhaltene 4-Chlorphthalsäure in ihren Diäthylester übergeführt. Kondensiert man den 4-Chlorphthalsäure-

11) Ann. **291**, 89 [1896].
12) E. P. Nr. 348632; C. **1931**, II, 1194.

diäthylester mit Aceton und Natriumäthylat, so erhält man glatt das 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3. Die Kondensation geht in diesem Fall besser

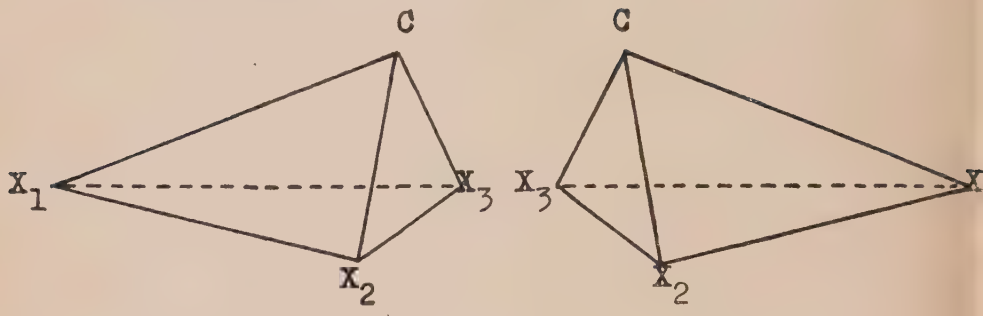


VI.

als mit dem unsubstituierten Phthalsäurediäthylester. Das 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 liefert nun mit (+) und (—)-α-Phenyläthylamin Salze, die sich aus Aceton unverändert umkristallisieren lassen. Es gelang jedoch durch mehrfache Kristallisation aus Aceton, sowie durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether nicht, eine Trennung in Diastereomere herbeizuführen. Das auf diese Weise erhaltene Salz besaß in Alkohol dieselbe optische Drehung wie eine alkoholische Lösung von äquivalenten Mengen 5-Chlor-2-acetyl-indadion-1,3 und optisch aktivem Phenyläthylamin und lieferte mit verdünnter Schwefelsäure bzw. verdünnter Natronlauge optisch inaktives Triketon bzw. inaktives Natriumsalz.

Das Ergebnis aus dem vorliegenden Versuch ist dahin zusammenzufassen, daß es nicht gelang, das Anion des 5-Chlor-2-acetyl-indandions-1,3 in Spiegelbildisomere zu zerlegen. Der nächstliegende Schluß aus dieser Feststellung ist, daß die Madelungsche Formulierung nicht zutrifft und solche Anionen plan gebaut sind. Doch kommt diesem negativen Ergebnis keine besonders große Beweiskraft zu, zumal es ja auch nicht gelungen ist, Verbindungen mit 3-wertigem Stickstoff in optische Antipoden zu zerlegen. Man könnte deshalb die Nichtspaltbarkeit des Anions des 5-Chlor-2-acetyl-indandions-1,3 auch mit der Madelungschen Formulierung in Einklang bringen, wenn man in Analogie zu den Aminen annimmt, daß die ebene Anordnung der drei Substituenten um das zentrale Kohlenstoffatom nur eine Mittellage darstellt, um welche die Atome bei diesen Verbindungen ständig hin und her schwingen. Die beiden stumpfen Tetraeder,

die das Anion $[C(X_1\ X_2\ X_3)]^-$

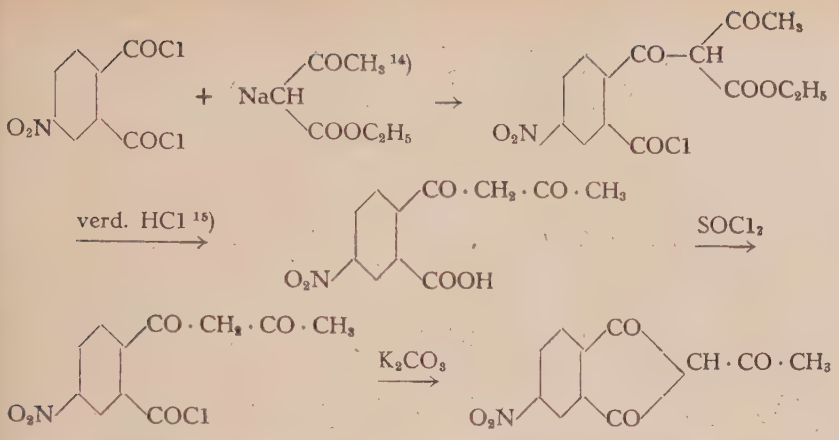


bei nicht ebener Anordnung zu bilden vermag und die zueinander im Verhältnis von Bild zu Spiegelbild stehen, gehen dann unablässig ineinander über, und aus diesem Grund ist die Spaltung nicht durchführbar.

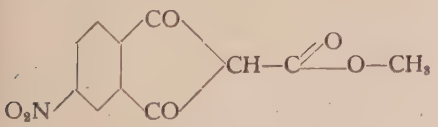
Wir versuchten deshalb auf dem zweiten Weg durch Einführung einer Aminogruppe und Darstellung von Salzen mit optisch aktiven Säuren zum Ziele zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde zunächst 4-Nitrophthalsäurediäthylester mit Aceton und Natriumäthylat bzw. Natriumamid kondensiert. Die Kondensation führte in diesem Falle jedoch zu unerfreulichen Schmieren, aus denen keine kristallisierte Substanz zu isolieren war. Wahrscheinlich verläuft hier die Reduktion der Nitrogruppe durch das Natriumäthylat, das ja auch mit Natriumamid bei der Kondensation entsteht, schneller als die Kondensation zum Indandion. Auch die Anwendung von wasserfreiem Zinkchlorid als Kondensationsmittel führte zu keinem Erfolg. Es wurde deshalb der 4-Nitrophthalsäurediäthylester zunächst nach A. Baeyer[13]) zur 4-Aminoverbindung reduziert und letztere mit Aceton und Natriumäthylat bzw. Natriumamid kondensiert. Aber auch in diesem Falle konnte kein 5-Amino-2-acetyl-indandion-1,3 erhalten werden.

Da die Darstellung des 5-Nitro-2-acetyl-indandions-1,3 auf diese Weise nicht gelang, versuchten wir, ausgehend vom 5-Nitrophthalylchlorid auf folgendem Weg zum Ziel zu gelangen:

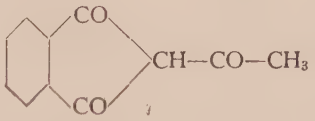
13) B. 10, 1079 [1877].



Zunächst wurde aus der 4-Nitrophthalsäure mit Essigsäureanhydrid das 4-Nitrophthalsäureanhydrid und aus diesem mit Phosphorpentachlorid das 4-Nitrophthalylchlorid dargestellt. Die Kondensation dieses Chlorids mit Natracetessigester hatte jedoch nicht den gewünschten Erfolg, es konnte lediglich eine geringe Menge einer gelben Substanz isoliert werden, die beim Umkristallisieren aus Aethylalkohol verschmierte, sich dagegen aus viel Methanol gut umkristallisieren ließ und der die Formel $C_{11}H_7O_6N$ zukommt. Da die Substanz sich in viel Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaktion, in verdünnter Sodalösung mit tiefgelber Farbe löst und die wässerige Lösung mit Ferrichlorid eine Rotfärbung gibt, dürfte hier mit allergrößter Wahrscheinlichkeit ein 5-Nitro-indandion-1,3-carbonsäure-2-methylester [VII] vorliegen.



VII.



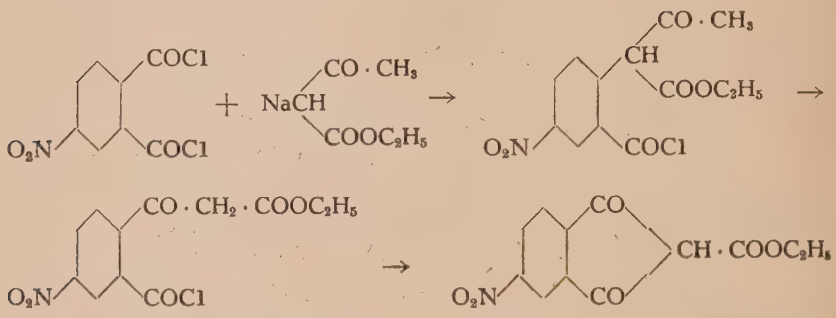
VIII.

Bei der Einwirkung von Natracetessigester auf 4-Nitrophthalylchlorid wird vermutlich der Acetylrest aus dem Konden-

---

14) *L. Claisen*, Ann. **291**, 65—69 [1896].
15) *J. Wislicenus*, Ann. **190**, 257 [1877] und **206**, 308 [1880].

sationsprodukt abgespalten, gleichzeitig tritt weitere Kondensation zum Indandionring ein:



Durch das Umkristallisieren dieser Verbindung aus einer größeren Menge Methanol wird dann der nach obiger Gleichung erhaltene Aethylester wahrscheinlich zu Methylester umgeestert.

Da auch die Einwirkung von Aceton und Kaliumcarbonat bzw. Natriumäthylat auf 4-Nitrophthalylchlorid nicht zum gewünschten 5-Nitro-2-acetyl-indandion-1,3 führte, versuchten wir endlich diese Verbindung durch Nitrierung von 2-Acetylindandion-1,3 [16]) [VIII] darzustellen. Nitriert man mit rauchender Salpetersäure unter 0° in konzentrierter Schwefelsäure, so wird der Indandionring aufgesprengt, es konnte lediglich Phthalsäure als Reaktionsprodukt isoliert werden; auch Zusatz von Harnstoff änderte an dem Verlauf der Reaktion nichts. Wendet man statt rauchender 68%ige Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure unter 0° an und setzt wieder Harnstoff zu, so erhält man das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Letzteres bleibt auch unverändert, wenn man die Nitrierung mit 68%iger Salpetersäure in Eisessig ausführt.

Da es auf diese Weise nicht gelang, zum 5-Nitro-2-acetyl-indandion-1,3 und damit zur 5-Aminoverbindung zu gelangen, versuchten wir die Spaltung des 5-Chlorderivats [VI] auf dem dritten Wege.

Mit Hilfe der aktiven Formen des δ-[α-Phenyläthyl]-semicarbazidchlorhydrats ist es J. V. Hopper und F. J. Wilson [17]) gelungen, die (+)- und (—)-Form des Benzoins

16) *E. Schwerin*, B. **27**, 104 [1894].
17) Journ. Chem. Soc. London **1928**, 2483.

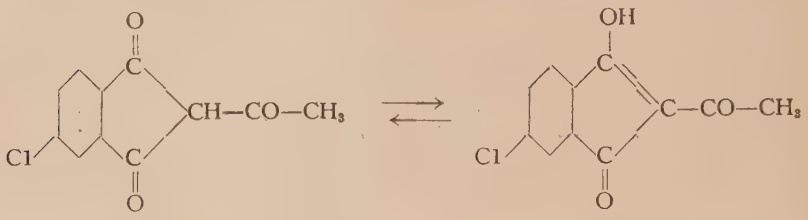
zu isolieren. Ebenso konnten in neuester Zeit R. Wegler und W. Frank[18]) mit aktivem δ-[α-Phenyläthyl]-semicarbazidchlorhydrat das Hexeton in seine optischen Antipoden zerlegen Aus (+)-δ-[α-Phenyläthyl)-semicarbazidchlorhydrat, das nach J. V. Hopper und A. B. Crawford[19]) dargestellt wurde, und 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 gelang es unschwer, in Dioxan-Wasserlösung mit Kaliumacetat das Semicarbazon darzustellen. Mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig führte zu einem Produkt mit konstantem Drehwert, eine Trennung in Diastereomere war jedoch dadurch nicht eingetreten, fraktionierte Kristallisation aus Propylalkohol, Pyridin und Dioxan führte ebenfalls nicht zum Ziele. Ueberraschenderweise ist das Semicarbazon außerordentlich beständig. Erhitzen mit konzentrierter Oxalsäurelösung und mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt keine Hydrolyse. Da es auf diese Weise nicht gelang, das Keton unter milden Bedingungen zurückzugewinnen, mußte der Nachweis, daß keine Spaltung eingetreten war, auf andere Weise geführt werden. Lösungen des Semicarbazons in Pyridin und in 1%iger Natriumäthylatlösung zeigten innerhalb von 24 Stunden keinerlei Mutarotation, die ohne Zweifel eingetreten wäre, wenn das Methankohlenstoffatom im Triacylmethanrest als neues Asymmetriezentrum vorgelegen hätte. Um ganz sicher zu gehen, wurde noch folgender Versuch ausgeführt. Aequivalente Mengen von 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 und (—)-δ-[α-Phenyläthyl]-semicarbazid, das sich aus dem Chlorhydrat mit Natriumäthylatlösung oder auch mit Silberacetat leicht darstellen läßt, werden in vollkommen trockenem Dioxan gelöst. Die optische Drehung dieser Lösung erreicht im Laufe mehrerer Stunden den konstanten Wert $[\alpha]_D^{16} = + 106{,}5^0$, während das aus dem rechtsdrehenden Semicarbazidchlorhydrat dargestellte und mehreremale aus Eisessig umkristallisierte Semicarbazon in trockenem Dioxan eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{18} = - 108{,}8^0$ besitzt. Da beide Drehwerte fast identisch sind, kann im letzteren Falle keine Trennung in Diastereomere eingetreten sein.

Der Grund für das Mißlingen der Spaltung über das optisch

---

18) Arch. Pharmaz. und Ber. Dtsch. pharm. Ges. 273, 409 [1935].
19) Journ. chem. Soc. London 121, 866 [1922].

aktive Semicarbazon dürfte wohl in der Keto-Enol-Tautomerie [IX $\rightleftarrows$ X] derartiger Substanzen zu suchen sein.



IX. X.

Durch den Uebergang in das Enol [X] wird am Methankohlenstoffatom des Triacylmethans eine Doppelbindung erzeugt und dadurch das Asymmetriezentrum vernichtet. Schon eine verhältnismäßig geringe Menge Enol im Keto-Enol-Gleichgewicht wird ausreichen, um die Spaltung in optische Antipoden zu verhindern, da über das Enol danach Racemisation möglich ist.

Tatsächlich gibt nun das 2-Acetyl-indandion-1,3 [VIII] wie auch sein 5-Chlorderivat [VI] in alkoholischer und in wässeriger Lösung mit Ferrichlorid Rotfärbung, die charakteristische Reaktion auf Enole. Das Semicarbazon und das δ-[α-Phenyläthyl]-semicarbazon von VI geben ebenfalls in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid Enolreaktion, in diesem Fall eine Grünfärbung. Aus dieser unterschiedlichen Farbreaktion kann man mit ziemlicher Sicherheit auf die Stellung des Semicarbazidrestes schließen. Berücksichtigt man, daß Indandion-1,3 [XI] und sein 2-Phenylderivat [XII] mit Ferrichlorid in alkoholischer und in wässeriger Lösung k e i n e Färbung geben, obwohl ihre alkoholischen Lösungen bereits erheblich enolisiert sind[20]), so folgt daraus, daß die Acetylgruppe

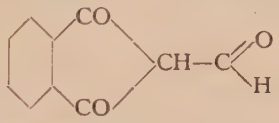
XI. XII.

für das Auftreten der Rotfärbung im Falle von [VIII] wesentlich ist. Da aber andererseits die Färbung bei den obigen Semicar-

20) *A. Hantsch*, Ann. **392**, 291 [1912].

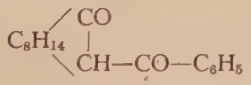
bazonen in Grün umschlägt, so folgt daraus weiter, daß die Acetylgruppe in diesen Verbindungen nicht mehr als solche vorhanden ist, daß also mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit die Ketogruppe des Acetylrestes mit dem Semicarbazid reagiert hat.

Vom 2-Acetyl-indandion-1,3 [VIII] nimmt A. Hantsch[21] auf Grund seiner Unlöslichkeit in Wasser, seiner schwachen Farbe und seiner fast allgemeinen Absorption in indifferenten Lösungsmitteln, wie auch in Alkohol an, daß es in festem Zustand die Ketoform darstellt. Dem widerspricht jedoch, daß das Triketon [VIII] und sein 5-Chlorderivat [VI] genau so wie der Indandion-1,3-aldehyd-2 [XIII][22] spielend in Natrium- und Kaliumcarbonatlösung löslich sind, während die Ketoformen

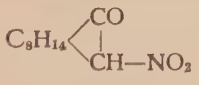
XIII. 

der Triacylmethane sich nach L. Claisen[23] nicht einmal in Lauge lösen. Allerdings geht auch das farblose 2-Phenyl-indandion-1,3 [XII], das zweifellos die Ketoform darstellt, leicht in Sodalösung mit tiefroter Farbe in Lösung.

Mit unserem negativen Resultat stehen Beobachtungen an α-Benzoyl-d-campher[24] [XIV] und α-Nitro-d-campher[25] [XV] im Einklang. Auch hier konnte kein Anzeichen für das Auftreten von diastereomeren Formen beobachtet werden, die sofort vorhanden sind, wenn das H-Atom in α-Stellung substituiert wird.



XIV.

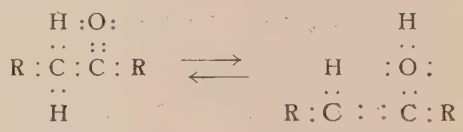


XV.

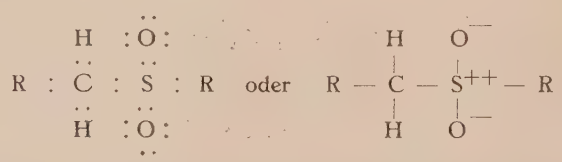
Wenn die Enolisierung der eigentliche Grund für die Nichtspaltbarkeit asymmetrischer Triacylmethane ist, sollte man erwarten, daß die Spaltung gelänge, wenn man zu Verbindungen

21) Ann. **392**, 308 [1912].
22) *G. Errera*, Gazz. chim. Ital. **32** II, 330 [1902]; 33 I, 417 [1903].
23) Ann. **291**, 25 [1896], s. dazu auch *F. Arndt* und *C. Martius*, Ann. **499**, 229 [1932].
24) *M. O. Forster*, Journ. chem. Soc. London **79**, 987 [1901]; **81**, 160 [1902]; **83**, 98 [1903].
25) *T. M. Lowry*, Journ. chem. Soc. London **73**, 986 [1898]; **85**, 1541 [1904]; **93**, 107 [1908].

übergeht, die keine Enolisation erleiden. Dies fordert die Oktettheorie für die Sulfone. In Ketonen ist das Sauerstoffatom doppelt, d. h. mit vier Elektronen an Kohlenstoff gebunden, daher die Möglichkeit zum Uebergang in das Enol (Wechsel der Doppelbindung):

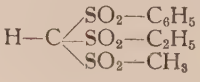


Bei Sulfonen ist aber ein derartiger Uebergang deshalb nicht möglich, weil die Sauerstoffatome an das Schwefelatom nach der Oktettheorie nur noch mit je zwei Elektronen gebunden sind, die alle vom Schwefelatom selbst stammen:

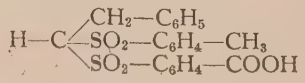


Daß tatsächlich bei Sulfonen keine Enolisierung auftritt, konnte von F. Arndt und C. Martius[26]) gezeigt werden. Diazomethan liefert mit Sulfonen nur C-Methyl-, keine O-Methyl-derivate.

Ueberraschenderweise konnten jedoch asymmetrische Sulfone ebenfalls nicht in optische Antipoden gespalten werden. Weder das von D. T. Gibson[27]) dargestellte Trisulfon [XVI], noch die von F. B. Kipping[28]) synthetisierten Disulfone [XVII-XIX] lassen sich mit Alkaloiden zerlegen. Lediglich bei dem Monosulfon [XX] konnte die Spaltung erzielt werden, die optisch aktive Verbindung racemisiert sich jedoch rasch in schwach alkalischem Medium und gibt bei der Oxydation ein inaktives Disulfon.

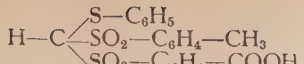


XVI.

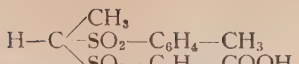


XVII.

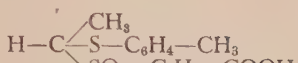
26) Ann. **499**, 238 [1932].
27) Journ. chem. Soc. London **1931**, 2637.
28) Journ. chem. Soc. London **1933**, 1506.



XVIII.



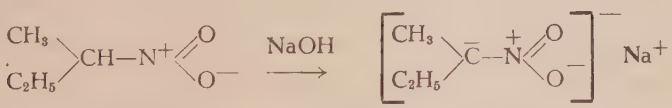
XIX.



XX.

Es scheinen demnach überhaupt Verbindungen von diesem Charakter in optisch-aktiven Formen unbeständig zu sein. Um so auffallender ist es, daß man optisch-aktive Salze von Nitroverbindungen kennt. Sowohl optisch-aktives 2-Nitrobutan[29]), wie 2-Nitrooctan[30]) läßt sich, wenn auch unter erheblicher Racemisierung, in optisch-aktive Alkalisalze überführen, für deren Aktivität die klassische Formulierung als Nitronsalze keine Erklärung bietet:

Man muß vielmehr auch hier einen Uebergang in eine Verbindung mit einfach negativ geladenem Kohlenstoffatom annehmen. Berücksichtigt man hierbei, daß nach der Oktettheorie nur eine der beiden N,O-Bindungen in der Nitrogruppe eine Doppelbindung ist, so erhält man folgendes Bild:



Es muß also hier tatsächlich eine optisch-aktive Verbindung mit negativ geladenem Kohlenstoffatom vorliegen, wenn man nicht annehmen will, daß bei den oben angeführten Untersuchungen experimentelle Irrtümer unterlaufen sind.

Auf jeden Fall sind die Ergebnisse bei den einzelnen Verbindungstypen noch zu uneinheitlich, als daß sie sich unter einem Gesichtspunkt zusammenfassen ließen, dies muß weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

---

29) *R. Kuhn* und *H. Albrecht*, B. 60, 1297 [1927].
30) *R. L. Shriner* und *J. H. Joung*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3332 [1930].

Versuchsteil.

Einwirkung von Basen auf Acetyl-benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan [III].

Das angewandte Acetyl-benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan wurde nach L. Claisen[31]) dargestellt.

Cinchonin: Je 0,87 g Cinchonin und 1,0 g Acetyl-benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan wurden in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Chloroform gelöst. Die Lösungen wurden auf —15° abgekühlt und dann zusammengegeben, wobei eine leichte Farbvertiefung eintrat. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieb ein gelbes Oel zurück, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisierte.

rac. α-Phenyläthylamin: Je 1,2 g α-Phenyläthylamin und 3 g Acetyl-benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan wurden in möglichst wenig Toluol gelöst, die Lösungen wurden auf —15° abgekühlt und dann zusammengegeben, wobei sich die Lösung stark gelb färbte. Nach längerem Stehen in Kältemischung schieden sich aus der Lösung gelbe Kristalle ab, die unter Kühlung abgesaugt und mit Toluol gewaschen wurden. Ausbeute 3,5 g vom Smp. 68° bis 70° (83% d. Th.).

Die Substanz wurde aus Petroläther umkristallisiert, wobei weiße Kristalle vom Smp. 73°—76° und gelbe Kristalle vom Smp. 84°—90° erhalten wurden. Die gelben Kristalle wurden ausgesucht, sie schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 93°.

0,1813 g Subst.: 0,0652 g H_2O,		0,3965 g CO_2	
$C_{15}H_{11}O_2Br$ (303,0)	ber.	C 59,41	H 3,66
	gef.	C 59,64	H 4,02

Die Substanz ist danach das bei 94° schmelzende Benzoyl-(p-brombenzoyl)-methan[32]).

31) Ann. **291**, 89 [1896].
32) *C. Weygand*, Ann. **459**, 120 [1927].

Die Menge der weißen Kristalle war für einen weiteren Versuch zu gering.

4-Clorphthalsäure.

In Anlehnung an das E. P. Nr. 348 632 [33]) werden 148 Teile Phthalsäureanhydrid in 1000 ccm Wasser, die 207 Teile Kaliumcarbonat enthalten, gelöst. In diese Lösung wird sehr langsam Chlor in der hinreichenden Menge eingeleitet, das ausgeschiedene saure Kalium-4-chlorphthalat abfiltriert und in der doppelten Menge Wasser gelöst. Man fügt soviel konzentrierte Schwefelsäure hinzu, daß die Lösung 15% davon enthält und saugt die nach einiger Zeit sich kristallinisch abscheidende 4-Chlorphthalsäure ab. Aus dem Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen eine weitere Menge 4-Chlorphthalsäure ab. Die feuchte 4-Chlorphthalsäure wird auf Ton getrocknet. Ausbeute: 172 g (86% d. Th.). Die so erhaltene 4-Chlorphthalsäure ist noch nicht rein, das Rohprodukt wird deshalb mehrmals mit heißem Chloroform ausgezogen [34]). Aus dem Chloroformauszug kristallisiert beim Erkalten reine 4-Chlorphthalsäure vom Smp. 148° aus.

Diäthylester.

In eine zum Sieden erhitzte Lösung von 150 g 4-Chlorphthalsäure in 750 ccm absolutem Alkohol wird drei Stunden lang ein lebhafter Strom Salzsäuregas eingeleitet. Die Lösung bleibt über Nacht sich selbst überlassen und wird dann im Scheidetrichter stark mit Wasser verdünnt. Der als Oel sich abscheidende Ester wird abgetrennt, die wässerige Lösung mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit dem Ester vereinigt und dann zweimal mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, um sauren 4-Chlorphthalsäurester abzutrennen. Die ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet, der Aether abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute: 160 g 4-Chlorphthalsäureester vom Sp.$_{12}$ 173°—175° (83% d. Th.).

Farbloses Oel von schwach esterartigem Geruch.

25,86 mg Subst.: 11,71 mg H_2O, 53,45 mg CO_2;
0,3881 g Subst.: 0,2118 g AgCl

$C_{12}H_{13}O_4Cl$ (256,5)	ber.	C 56,13	H 5,11	Cl 13,81
	gef.	C 56,37	H 5,06	Cl 13,50

33) C. 1931 II, 1194.
34) *G. Egerer* und *H. Meyer*, Monatsh. Chem. 34, 82 [1913].

5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 [VI].

Zu einem Gemisch von 25,6 g ($^1/_{10}$ Mol) 4-Chlorphthalsäurediäthylester und 5,8 g ($^1/_{10}$ Mol) Aceton wird die Lösung von 2,3 g ($^1/_{10}$ Atom) Natrium in möglichst wenig absolutem Alkohol gegeben, das Ganze wird solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich die Flüssigkeit in einen bräunlichen Kristallbrei verwandelt hat. Man nimmt dann mit Wasser auf, entfernt unveränderten Ester und ölige Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether und sättigt mit Kohlendioxyd. Die auf diese Weise entstandene leichte Trübung wird durch nochmaliges Ausschütteln mit Aether beseitigt und der in der Flüssigkeit gelöste Aether durch einen Luftstrom verjagt. Verdünnte Salzsäure erzeugt in der nun klaren, gelborange gefärbten Lösung zuerst eine milchige Trübung und dann einen bräunlich gefärbten, flockigen Niederschlag. Das so erhaltene Triketon war anfangs noch ziemlich unrein, wurde aber durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol rein erhalten. Hellgelbes Pulver vom Smp. 129,5°, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, Eisessig und heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Ausbeute an Rohprodukt: 12,5 g (56% d. Th.).

30,65 mg Subst.: 9,12 mg H_2O, 66,76 mg CO_2.

$C_{11}H_7O_3Cl$	(222,5)	ber.	C 59,32	H 3,17
		gef.	C 59,40	H 3,32

Ersetzt man das Natriumäthylat durch metallisches Natrium oder Natriumamid, so erzielt man keine bessere Ausbeute. Am vorteilhaftesten erwies sich eine Natriumäthylatlösung, bei welcher der größte Teil des Alkohols im Vakuum entfernt worden war. In diesem Falle erstarrte beim Erhitzen auf dem Wasserbad die Flüssigkeit am schnellsten. Die Ausbeute konnte jedoch dadurch nicht verbessert werden.

Rac. α-Phenyläthylaminsalz.

Je 2,22 g 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 und 1,21 g rac. α-Phenyläthylamin werden in Alkohol gelöst und die Lösungen zusammengegeben, wobei eine erhebliche Farbvertiefung und schwache Erwärmung eintritt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 30°—40° bleibt als Rückstand ein dunkelbraunes Oel, welches nach mehrtägigem Stehen im Exsik-

kator kristallisiert. Der etwas klebrige Kristallkuchen (3,3 g = 99% d. Th.) wird fein zerrieben und dann mehrmals mit Aether gewaschen (2,5 g). Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man ein hellgelbes Kristallpulver vom Smp. 153°—154°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

40,38 mg Subst.: 19,12 mg H_2O, 98,63 mg CO_2
$C_{19}H_{18}O_3NCl$ (343,6) ber. C 66,36 H 5,28
gef. C 66,61 H 5,29

(+)- und (−)-α-Phenyläthylaminsalz.

Mit (+)- bzw. (−)-α-Phenyläthylamin wurden Salze erhalten, die sich in Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit von dem rac. Salz nicht unterschieden.

Versuch I: (+)-α-Phenyläthylaminsalz, aus Aceton umkristallisiert:

0,2182 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst[35]):

$\alpha_D^{18} = +0{,}35°$, $[\alpha]_D^{18} = +8{,}02°$.

nach 43 Tagen:

$\alpha_D^{18} = +0{,}14°$, $[\alpha]_D^{18} = +3{,}20°$.

Versuch II: (+)-α-Phenyläthylaminsalz, 22,8 g Rohprodukt vom Smp. 151°—152° dreimal aus Aceton umkristallisiert:

1. Krist.: 6,0 g vom Smp. 153°.
   0,1937 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:
   $\alpha_D^{16} = +0{,}26°$, $[\alpha]_D^{16} = +6{,}71°$.

2. Krist.: 2,0 g.
   0,1465 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:
   $\alpha_D^{17} = +0{,}24°$, $[\alpha]_D^{17} = +8{,}19°$.

3. Krist.: 0,6 g.
   0,1854 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:
   $\alpha_D^{17} = +0{,}32°$, $[\alpha]_D^{17} = +8{,}63°$.

---

35) Alle Drehbestimmungen sind im 2 dm Rohr ausgeführt.

0,4 g der Substanz der 3. Krist. in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt: 0,25 g.

0,1832 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = +0{,}34^0$, $[\alpha]_D^{16} = +9{,}27^0$.

Aus der Mutterlauge der 1. Krist. wurden durch Zusatz von Aether weiter 2,5 g erhalten:

0,2453 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = +0{,}40^0$, $[\alpha]_D^{16} = +8{,}17^0$.

1,6 g dieser Substanz wurden dreimal aus alkoholischer Lösung mit Aether ausgefällt:

1. Fällung: 1,1 g.

0,1951 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = +0{,}32^0$, $[\alpha]_D^{16} = +8{,}20^0$.

2. Fällung: 0,9 g.

0,2075 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = +0{,}35^0$, $[\alpha]_D^{16} = +8{,}43^0$.

3. Fällung: 0,33 g.

0,1944 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = +0{,}31^0$, $[\alpha]_D^{16} = +7{,}97^0$.

Aus der Mutterlauge der 2. Krist. aus Aceton konnten noch weitere 1,5 g isoliert werden:

0,1986 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = +0{,}34^0$. $[\alpha]_D^{16} = +8{,}56^0$.

Versuch III: (—)-α-Phenyläthylaminsalz.

(—)-α-Phenyläthylaminsalz aus alkoholischer Lösung dargestellt und aus Aceton umkristallisiert:

0,2084 g Subst. in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = -0{,}33^0$, $[a]_D^{16} = -7{,}92^0$.

0,0806 g (—)-α-Phenyläthylamin und 0,1482 g 5-Chlor-2-acetyl-indadion-1,3 in Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{21} = -0{,}32^0$, $[a]_D^{21} = -6{,}99^0$.

Versuch IV: Optische Drehung des (+)-α-Phenyläthylaminsalzes in Pyridin:

0,2125 g (+)-α-Phenyläthylaminsalz ($[\alpha]_D^{17}$ in Alkohol: +8,17°) in Pyridin zu 10 ccm gelöst:

Zeit in Min.	10	30	60	120	270	450	1280
α_D^{18}	+0,57°	+0,59°	+0,60°	+0,60°	+0,58°	+0,53°	+0,54°
$[\alpha]_D^{18}$	+13,41°	+13,88°	+14,11°	+14,11°	+13,65°	+12,47°	+12,71°

Das Ansteigen der Drehung in der ersten Zeit ist wahrscheinlich auf Schwankungen der Temperatur zurückzuführen.

Versuch V: Optische Drehung des (+)-α-Phenyläthylaminsalzes in Piperidin.

0,1931 g (+)-α-Phenyläthylaminsalz ($[\alpha]_D^{21}$ in Alkohol: +8,47°) in Piperidin zu 10 ccm gelöst:

Zeit in Min.	10	90	240	420	1470	2910	8670	10470
α_D^{21}	+0,56°	+0,54°	+0,53°	+0,47°	+0,37°	+0,20°	−0,37°	−0,49°
$[\alpha]_D^{21}$	+14,50°	+13,98°	+13,72°	+12,17°	+9,58°	+5,18°	−9,58°	−12,69°

0,1014 g (+)-α-Phenyläthylamin und 0,1864 g Triketon in Piperidin zu 10 ccm gelöst:

Zeit in Min.	10	30	960
α_D	+0,69°	+0,67°	+0,39°
$[\alpha]_D$	+11,98°	+11,64°	+6,77°

Zerlegung des (+)-α-Phenyläthylaminsalzes.

Eine alkoholische Lösung von 0,2 g (+)-α-Phenyläthylaminsalz ($[\alpha]_D^{21}$ = +8,47° in Alkohol) wird in überschüssige 2 n. Schwefelsäure eingegossen, wobei sich das 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 sofort in weißen Flocken abscheidet, die mit Wasser gründlich gewaschen und im Exsikkator getrocknet werden. (0,13 g vom Smp. 130°—131°; 99% d. Th.).

0,1238 g Subst. in Chloroform zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{17} = 0{,}00^0$.

0,34 g (+)-α-Phenyläthylaminsalz ($[\alpha]_D^{21} = +8{,}47^0$ in Alkohol) werden in 10 ccm n/10 NaOH gelöst. Die Lösung wird dreimal mit Aether ausgeschüttelt und dann auf ihre optische Drehung untersucht.

$$\alpha_D^{18} = 0{,}00^0.$$

Chininsalz.

Die Lösungen von je 0,81 g Chinin und 0,55 g 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 in Alkohol werden zusammengegeben. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleibt ein Oel, das auf Zugabe von wenig Aceton nach einiger Zeit im Exsikkator erstarrt. Das Salz bildet ein hellgelbes Kristallpulver vom Smp. 190°—191°, leicht löslich in Chloroform, Dioxan und Aethylalkohol; schwer in Aether, Petroläther, Benzol, Aceton, Essigester, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde nicht weiter untersucht.

0,1952 g Subst. in Chloroform zu 10 ccm gelöst:

$$\alpha_D^{16} = -8{,}10^0, \qquad [\alpha]_D^{16} = -207{,}5^0$$

0,1495 g Subst. in absoluten Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$$\alpha_D^{16} = -3{,}69^0, \qquad [\alpha]_D^{16} = -123{,}4^0.$$

Cinchoninsalz.

Je 0,73 g Cinchonin und 0,55 g 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 werden in einem Alkohol-Chloroformgemisch (1 : 1) gelöst und dann wie beim Chininsalz weiterverarbeitet. Hellgelbes Kristallpulver vom Smp. 174,5°, leicht löslich in Aethyl-, Methyl- und Propylalkohol, Aceton, Benzol und Chloroform; schwer in Aether, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff.

Semicarbazon des 5-Chlor-2-acetyl-indandions-1,3.

1 g 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 wird in möglichst wenig Dioxan gelöst und die Lösung zu 25 ccm einer wässerigen Lö-

sung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat (20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat in 60 ccm Wasser) hinzugefügt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein gelber, flockiger Niederschlag, der nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert, mit Dioxan und Wasser gewaschen und getrocknet wird. 1,1 g vom Smp. 233° u. Z. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt das Semicarbazon bei 234° u. Z., es bildet ein schwach gelbes Kristallpulver, das fast in allen organischen Lösungsmitteln schwer bzw. unlöslich ist.

24,29 mg Subst.: 8,14 mg H_2O, 45,92 mg CO_2.

$C_{12}H_{10}O_3N_3Cl$ (279,6)	ber.	C 51,51	H 3,60
	gef.	C 51,56	H 3,74

(+)- bezw. (−)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazidchlorhydrat.

δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazidchlorhydrat wurde nach F. J. Wilson, J. V. Hopper und A. B. Crawford[36]) aus Acetonsemicarbazon und α-Phenyläthylamin dargestellt. Von dem entstandenen Aceton-δ-[α-phenyläthyl-]semicarbazon läßt sich der als Nebenprodukt entstandene symmetrische Di-[α-phenyläthyl-]-harnstoff durch Kristallisation aus Petroläther abtrennen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Harnstoffs aus Alkohol erhält man schöne weiße Nädelchen vom Smp. 207°—208°.

46,02 mg Subst.: 30,68 mg H_2O, 128,22 mg CO_2

$C_{17}H_{20}ON_2$ (268,2)	ber.	C 76,07	H 7,51
	gef.	C 75,98	H 7,45

Für die Darstellung des Chlorhydrats ist es vorteilhafter, das rohe Acetonderivat zu verwenden, da bei der Behandlung mit Salzsäure der symmetrische Di-[α-phenyläthyl-]harnstoff nicht in Lösung geht und durch Filtrieren entfernt werden kann.

Semicarbazon aus 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 und (+)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazid.

Eine Lösung von 1,1 g ($^1/_{200}$ Mol) 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 in möglichst wenig Dioxan wird mit 1,08 g ($^1/_{200}$ Mol) (+)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazidchlorhydrat und 0,5 g ($^1/_{200}$ Mol) Kaliumacetat gelöst in 4 ccm Wasser, versetzt. Nach kurzem

36) Journ. chem. Soc. London 121, 866 [1922].

Stehen scheiden sich hellgelbe Flocken ab. Die Lösung wird noch einige Stunden sich selbst überlassen, dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit Dioxan und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb.: 1,6 g v. Smp. 213° u. Z. (83% d. Th.), die viermal aus Eisessig umkristallisiert wurden.

Rohprodukt (löst sich nicht vollständig in Dioxan):

0,0490 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = -0{,}29°$, $[\alpha]_D^{16} = -29{,}60°$.

1. Krist.: 0,0521 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{19} = -0{,}62°$, $[\alpha]_D^{19} = -59{,}50°$.

2. Krist.: 0,0503 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{18} = -0{,}92°$, $[\alpha]_D^{18} = -91{,}45°$.

3. Krist.: 0,0504 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{20} = -0{,}95°$, $[\alpha]_D^{20} = -94{,}25°$.

4. Krist.: 0,0466 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{20} = -0{,}89°$, $[\alpha]_D^{20} = -95{,}49°$.

Nach viermaligem Umkristallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz bei 216° u. Z., wenn sie langsam, bei 222° u. Z., wenn sie rasch erhitzt wird. Sie bildet ein hellgelbes Kristallpulver, das in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

43,02 mg Subst.: 19,35 mg H_2O, 98,63 mg CO_2
$C_{20}H_{18}O_3N_3Cl$ (383,6) ber. C 62,56 H 4,73
gef. C 62,53 H 5,03

Aus der Dioxanlösung werden durch Ausfällen mit Wasser noch 0,3 g weniger reine Substanz erhalten.

Rohprodukt: 0,0408 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{19} = -0{,}67°$, $[\alpha]_D^{19} = -82{,}11°$.

1. Krist.: 0,0530 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{20} = -0{,}97°$, $[\alpha]_D^{20} = -91{,}51°$.

2. Krist.: 0,0467 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{20} = -0{,}89°$, $[\alpha]_D^{20} = -95{,}29°$.

Semicarbazon aus den Eisessigmutterlaugen mit Wasser gefällt:

0,0460 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{22} = -0{,}77^0$, $[\alpha]_D^{22} = -83{,}69^0$.

Bei zwei weiteren Darstellungsversuchen wurden Rohprodukte mit der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{19} = -94{,}60^0$ und $-94{,}92^0$ erhalten.

Eine Lösung von 2,0 g 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 in 9 ccm n. Kalilauge wird mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1,95 g (+)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazidchlorhydrat versetzt. Es bildet sich sofort ein orangegelber, flockiger Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. 3,2 g Rohprodukt vom Smp. 211° u. Z. (92% d. Th.).

Rohprodukt: 3,2 g:

0,0476 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{18} = -0{,}49^0$, $[\alpha]_D^{18} = -51{,}47^0$.

1. Krist.: 1,7 g:

0,0330 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{17} = -0{,}60^0$, $[\alpha]_D^{17} = -90{,}91^0$.

2. Krist.: 0,9 g:

0,0512 g Subst. in Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{19} = -0{,}92^0$, $[\alpha]_D^{19} = -89{,}84^0$.

Kristallisation des viermal aus Eisessig umkristallisierten Semicarbazons aus Dioxan, Propylalkohol und Pyridin läßt die optische Drehung unverändert, lediglich aus der Pyridinmutterlauge konnte eine Substanz mit geringerer Drehung erhalten werden, doch ist dieser Drehungsabfall sicher auf Zersetzung zurückzuführen, da die Substanz braunrot gefärbt war.

Optische Drehung des Semicarbazons ($[\alpha]_D^{19} = -90{,}43^0$) in Pyridin und Natriumäthylatlösung.

0,1174 g Subst. in Pyridin zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{18} = +0{,}72^0$, $[\alpha]_D^{18} = +30{,}66^0$.

0,0957 g Subst. in Pyridin zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_C^{21} = +0{,}46^0$, $[\alpha]_C^{21} = +24{,}04^0$.

nach 24 Stunden: $\alpha_C^{21} = +0{,}46^0$, $[\alpha]_C^{21} = +24{,}04^0$.

0,1007 g Subst. in 1%iger Natriumäthylatlösung zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_C^{20} = +1{,}61^0$, $[\alpha]_C^{20} = +79{,}94^0$.

nach 24 Stunden: $\alpha_C^{20} = +1{,}62^0$, $[\alpha]_C^{20} = +80{,}43^0$.

Das Semicarbazon löst sich mit dunkelroter Farbe in Natriumäthylatlösung auf und läßt sich aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder unverändert ausfällen.

Hydrolyse des Semicarbazons.

Zu einer Lösung von 0,9 g 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3-δ-[α-phenyläthyl-]semicarbazon in Dioxan wurden 10 g Oxalsäure, in 8 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Das Ganze wurde eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, wobei sich ein schwach gelber, flockiger Niederschlag abschied, der abfiltriert und getrocknet wurde (0,75 g). Die Substanz erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial.

Der Versuch wurde noch mit 2 n. Schwefelsäure wiederholt, verlief aber auch in diesem Falle ergebnislos.

(—)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazid.

5 g (—)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazidchlorhydrat werden in absolutem Alkohol gelöst und mit Natriumäthylatlösung gegen Phenolphthalein titriert. Nach kurzem Stehen wird vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und der Alkohol durch einen Strom trockener, kohlendioxydfreier Luft unter vermindertem Druck verjagt. Es bleibt ein Oel zurück, das nach kurzer Zeit im Exsikkator kristallisiert. Ausbeute 3,6 g vom Smp. 73°—77° (88% d. Th.). Die Kristallmasse wird aus heißem Benzol umkristallisiert. Feine, weiße Nädelchen vom Smp. 85°—86°, löslich in Wasser, Eisessig, Dioxan, heißem Benzol und Toluol und sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

29,51 mg Subst.: 18,57 mg H_2O, 65,11 mg CO_2.

$C_9H_{13}ON_3$ (179,1)	ber.	C 60,29	H 7,31
	gef.	C 60,18	H 7,04

0,0932 g Subst. in reinem, trockenem Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = -0{,}58^0$, $[\alpha]_D^{16} = -31{,}12^0$.

0,0995 g Subst. in absolutem Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = -0{,}62^0$, $[\alpha]_D^{16} = -31{,}16^0$.

0,0801 g Subst. in Eisessig zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{17} = -1{,}08^0$, $[\alpha]_D^{17} = -67{,}42^0$.

Je 2,1559 g ($^1/_{100}$ Mol) Semicarbazidchlorhydrat und 1,6690 g ($^1/_{100}$ Mol) Silberacetat werden in möglichst wenig Wasser gelöst. Man gibt dann beide Lösungen zusammen, läßt kurze Zeit stehen und filtriert dann vom abgeschiedenen Silberchlorid ab. Die wässerige Lösung wird im Vakuum bei 40° eingeengt, wobei ein farbloser Syrup zurückbleibt, der nach einigem Stehen im Exsikkator zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Ausbeute 1,7 g vom Smp. 78°—80° (95% d. Th.). Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert, man erhält feine, weiße Nädelchen vom Smp. 85°—86°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem auf obige Weise dargestellten (—)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazid ergab keine Depression.

0,1045 g Subst. in absolutem Alkohol zu 10 ccm gelöst:

$\alpha_D^{16} = -0{,}64^0$, $[\alpha]_D^{16} = -30{,}62^0$.

5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 und (—)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazid.

0,0445 g ($^1/_{5000}$ Mol) 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 und 0,0358 g ($^1/_{5000}$ Mol) (—)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazid werden in reinem trockenem Dioxan zu 10 ccm gelöst. Die Lösung erreicht erst nach mehreren Stunden den konstanten Wert

$\alpha_D^{16} = +1{,}63^0$, $[\alpha]_D^{16} = +106{,}3^0$.

Die spezifische Drehung wurde auf 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3-δ-[α-phenyläthyl-]semicarbazon berechnet.

0,0459 g Semicarbazon aus 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 und (+)-δ-[α-Phenyläthyl-]semicarbazid in reinem trockenem Dioxan zu 10 ccm gelöst:

$$\alpha_D^{18} = -1{,}00^0, \qquad [\alpha]_D^{18} = -108{,}8^0.$$

4-Nitrophthalsäurediäthylester[37]).

4-Nitrophthalsäurediäthylester wurde nach O. Miller[38]) dargestellt mit der einen Abänderung, daß der Ester durch Destillieren im Vakuum gereinigt wurde. Er bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel vom $Sp._{12}$ 203°, das nach kurzer Zeit erstarrt. (Smp. 34°.)

Versuche zur Darstellung von 5-Nitro-2-acetyl-indandion-1,3.

Analog der Darstellung von 5-Chlor-2-acetyl-indandion-1,3 wurde 4-Nitrophthalsäurediäthylester mit Aceton kondensiert. Die Reaktion verlief sehr heftig und das Gemisch färbte sich dunkel. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure wurde eine dunkelbraune, schmierige Masse erhalten, die nicht kristallisierte. Abänderung der Versuchsbedingungen (Kühlung, tropfenweise Zugabe des Natriumäthylats, Anwendung von Natriumamid) führte ebenfalls zu keinem Erfolg.

4,1 g 4-Nitrophthalsäurediäthylester und 2,8 g Aceton wurden mit 10,5 g wasserfreiem Zinkchlorid längere Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Aethers ein Oel, das nach kurzer Zeit kristallisierte und sich als unveränderter 4-Nitrophthalsäureester erwies.

Versuche zur Darstellung von 5-Amino-2-acetyl-indandion-1,3.

4-Aminophthalsäurediäthylester wurde nach A. Baeyer[39]) dargestellt.

37) Für die Überlassung einer größeren Menge 4-Nitrophthalsäure sind wir der *I.G.-Farbenindustrie A.G. Werk Ludwigshafen* zu Dank verpflichtet.
38) Ann. 208, 227 [1881].
39) B. 10, 1079 [1877].

Die Kondensation mit Aceton mittels Natriumäthylat lieferte wie beim 4-Nitrophthalsäureester eine geringe Menge eines schmierigen Reaktionsprodukts, das nicht kristallisierte.

In eine Lösung von 10 g 4-Aminophthalsäurediäthylester und 3 g Aceton in 25 ccm trockenem Dioxan wurden unter Eiskühlung allmählich 5 g fein gepulvertes Natriumamid eingetragen. Die Mischung blieb längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen, wobei sie zu einem dunkelbraunen, gallertartigen Brei erstarrte, wurde dann noch drei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Die wässerige Lösung wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt, durch Einleiten eines Luftstromes vom gelösten Aether befreit und dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, worauf sich eine schmierige, dunkelbraune Masse abschied. Letztere wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann in Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit Tierkohle zum Sieden erhitzt, filtriert und in der Kälte mit Aether versetzt. Die sich abscheidenden braunen Flocken konnten von der Flüssigkeit abgetrennt, mehrmals mit Aether gewaschen und im Exsikkator getrocknet werden. Die auf diese Weise erhaltene geringe Menge Substanz war jedoch amorph und ließ sich nicht umkristallisieren.

Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft und das zurückbleibende Oel im Vakuum destilliert. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen vom $Sp._{23}$ 40^0—80^0 und vom $Sp._{23}$ 80^0—130^0 aufgefangen. Aus letzterer konnte in methylalkoholischer, wässeriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat ein Semicarbazon erhalten werden, das bei 178^0—180^0 schmolz. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden weiße Blättchen vom Smp. 190^0—191^0 erhalten. Es scheint sich demnach Isoacetophoron gebildet zu haben. (Smp. des Semicarbazons 190^0—191^0.)

4-Nitrophthalsäureanhydrid.

In Anlehnung an eine Vorschrift von B. H. Nicolet und J. A. Bender[40]) werden 53 g ($^1/_4$ Mol) 4-Nitrophthalsäure in

40) Organic Syntheses, Collective Volume I, NewYork 1932, 402.

einem Rundkolben mit 51 g (½ Mol) Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhitzt. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, wird nach weiteren 10 Minuten das Erhitzen unterbrochen und die heiße Mischung in eine Porzellanschale ausgegossen. Nach dem Erkalten zerkleinert man die kristallinisch erstarrte Masse, saugt scharf ab und wäscht die Kristalle mehrmals mit alkoholfreiem Aether. Man trocknet zuerst an der Luft und dann bis zur Gewichtskonstanz bei 105°. Die Mutterlauge wird eingeengt, bis das Thermometer 150° zeigt. Auf diese Weise kann noch eine kleine Menge 4-Nitrophthalsäureanhydrid erhalten werden. Ausbeute 43 g vom Smp. 115° (89% d. Th.). Das nach O. Miller[41]) durch Erhitzen der wasserfreien Säure auf 170° dargestellte Anhydrid schmilzt bei 114°.

4-Nitrophthalylchlorid.

40 g Nitrophthalsäureanhydrid werden mit 80 g Phosphorpentachlorid drei Stunden lang im Oelbad auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man das Reaktionsprodukt mit Chloroform auf, filtriert vom unverbrauchten Phosphorpentachlorid ab und verjagt das Lösungsmittel. Das zurückbleibende dunkelbraune Oel wird im Vakuum destilliert; man erhält so das 4-Nitrophthalylchlorid als hellgelbes Oel vom Sp.$_{12-13}$ 185°. Ausbeute 42 g (82% d. Th.).

0,2382 g Subst.: 0,2768 g AgCl

$C_8H_3O_4NCl_2$ (247,9) ber. Cl 28,60 gef. Cl 28,74.

Kondensation von 4-Nitrophthalylchlorid mit Aceton.

Eine Lösung von 1,2 g Aceton in 20 ccm absolutem Aether wurde mit 5,5 g trockenem Kaliumcarbonat eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, dann mit 5 g 4-Nitrophthalylchlorid versetzt und noch eine weitere Stunde erwärmt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und die wässerige Lösung durch längeres Durchsaugen eines Luftstromes vom Aether befreit. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel aus der wässerigen Lösung nichts aus. Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und

41) Ann. 208, 230 [1881].

verdampft, es blieb ein dunkelgelbes Oel zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

Der Versuch wurde analog einer Vorschrift von C. Bülow und E. Hailer[42]) mit Aceton und Natriumäthylat wiederholt, verlief aber ebenfalls ergebnislos.

Kondensation von 4-Nitrophthalylchlorid mit Acetessigester.

20 g 4-Nitrophthalylchlorid wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur zu einem Natracetessigesterbrei (aus 21 g Acetessigester, 3,7 g Natrium und 150 ccm absolutem Aether) gegeben. Die Masse erwärmte sich und färbte sich dunkelbraun. Nachdem alles 4-Nitrophthalylchlorid zugegeben worden war, blieb das Gemisch noch 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die ätherische Lösung war nun zu einem dicken braunen Kristallbrei erstarrt, sie wurde mit Wasser versetzt und im Scheidetrichter abgetrennt. Der Kristallbrei wurde abgesaugt, in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge aufgelöst, die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei feine hellgelbe Blättchen ausfielen.

Aus dem wässerigen Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure noch eine kleine Menge hellgelber Blättchen aus, gleichzeitig aber auch ein Oel, das in Aether aufgenommen wurde. Nach vierzehntägigem Stehen war das Oel zum Teil zu einem Kristallbrei erstarrt, der auf Ton abgepreßt und mit Chloroform gewaschen wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Acetessigester schmilzt die Substanz bei 163°—164°, sie ist identisch mit 4-Nitrophthalsäure (Mischprobe!).

Die ätherische Lösung aus der Kondensation wurde mit Calciumchlorid getrocknet und verdampft, das zurückbleibende dunkelbraune Oel im Vakuum destilliert, wobei ein Teil des angewandten Acetessigesters (8 g) zurückerhalten wurde.

Die feinen hellgelben Blättchen (2 g vom Smp. 123°—128°) wurden aus Methanol umkristallisiert. Feine goldgelbe Schüppchen vom Smp. 204°.

19,90 mg Subst.: 5,18 mg H_2O, 38,71 mg CO_2; 3,9815 mg Subst.: 0,204 ccm N (21,5°, 728 mm).

$C_{11}H_7O_6N$ (249,0) ber. C 53,01 H 2,83 N 5,62
gef. C 53,05 H 2,91 N 5,69

42) B. 35, 930 [1902].

In Aethylalkohol oder Aceton löst sich die Substanz mit intensiv dunkelroter Farbe, aus der Lösung läßt sich jedoch nur noch ein braunrotes Oel isolieren.

2-Acetyl-indandion-1,3 [VIII].

2-Acetyl-indandion-1,3 wurde nach E. Schwerin[43]) dargestellt, mit der einen Abänderung, daß aus der Natriumäthylatlösung der Alkohol so gut wie möglich im Vakuum abdestilliert wurde. Aus 67 g Phthalsäurediäthylester konnten so 22 g Rohprodukt (39% d. Th.) erhalten werden.

Nitrierung des 2-Acetyl-indandions-1,3.

In eine auf —10° abgekühlte Lösung von 2-Acetyl-indandion-1,3 in 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurde unter Rühren langsam eine Mischung aus 4,5 g rauchender Salpetersäure und 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetropft, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über —8° stieg. Nach halbstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde die Lösung langsam auf Eis gegossen. Außer einer geringen Menge eines flockigen Niederschlags ging alles in Lösung. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Bariumcarbonat im Ueberschuß versetzt, filtriert und eingedampft. Es blieb eine gelbe Kristallmasse zurück, die aus verdünnter Schwefelsäure umkristallisiert wurde und durch einen Mischschmelzpunkt als Phthalsäure identifiziert werden konnte.

Variationen des Mischungsverhältnisses von Schwefelsäure zu Salpetersäure, sowie Zusatz von Harnstoff änderte nichts an dem Verlauf der Reaktion, bei Anwendung von 68%iger Salpetersäure, die mit Harnstoff erhitzt worden war, wurde zum größten Teil das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Ebenso blieb ein Versuch mit 68%iger Salpetersäure in Eisessig erfolglos, es wurde auch hierbei das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

---

43) B. 27, 104 [1894].

Anhang.

Methylierung von α-Phenyläthylamin.

Zu einer benzolischen Lösung von 12,1 g α-Phenyläthylamin wurden unter Eiskühlung langsam 12,6 g Dimethylsulfat zugetropft, man ließ dann die Lösung eine halbe Stunde stehen und verdünnte mit Wasser. Nach Zugabe von Salzsäure wurde das Benzol im Scheidetrichter abgetrennt und die wässerige salzsaure Lösung mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht. Das abgeschiedene Oel wurde mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat verdampft.

Beim Extrahieren mit Aether blieb eine Menge Oel ungelöst (quartäres Ammoniumsalz). Es wurde abgetrennt und mit wässeriger Pikrinsäurelösung in das Pikrat übergeführt (1,8 g). Dunkelgelbe Blättchen aus Methylalkohol vom Smp. 154°—155°.

25,20 mg Subst.: 11,07 mg H_2O, 47,93 mg CO_2.

$C_{17}H_{20}O_7N_4$ (392,2) ber. C 52,02 H 5,14

gef. C 51,87 H 4,91

Der Rückstand von der ätherischen Lösung (10,5 g) wurde mit der entsprechenden Menge Salzsäure versetzt, die Lösung in der Kälte mit der auf sekundäres Amin berechneten Menge Natriumnitrit in Wasser versetzt und dann einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es schied sich ein Oel ab (5 g), das mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Aethers mit Zinn und Salzsäure reduziert wurde. Der größte Teil des Oeles blieb unverändert, wurde deshalb mit Aether aufgenommen und mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt. Auf diese Weise konnten 3,4 g Pikrat des sekundären Amins vom Smp. 174° bis 176° isoliert werden, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol dunkelgelbe Kristalle vom Smp. 183,5° bildete.

Die salzsaure zinnhaltige Lösung wurde mit konzentrierter Na-

tronlauge alkalisch gemacht und der Lösung mit Aether eine kleine Menge sekundären Amins (0,9 g) entzogen.

Die salzsaure Lösung von der Nitrosierung wurde mit konzentrierter Natronlauge alkalisch gemacht, das abgeschiedene Oel mit Aether isoliert und im Vakuum destilliert: Sp.$_{10}$ 63°—64°. Das Oel wurde über das Pikrat gereinigt, das durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol in Form von schwefelgelben Blättchen mit dem Smp. 138,5° erhalten wurde.

α-[Phenyläthyl-]methylamin-pikrat:

28,27 mg Subst.: 10,40 mg H_2O, 50,94 mg CO_2.
$C_{15}H_{16}O_7N_4$ (364,1) ber. C 49,43 H 4,42
gef. C 49,14 H 4,11

α-[Phenyläthyl-]dimethylamin-pikrat:

33,37 mg Subst.: 14,62 mg H_2O, 62,13 mg CO_2.
$C_{16}H_{18}O_7N_4$ (378,2) ber. C 50,77 H 4,80
gef. C 50,78 H 4,90

Führt man die Methylierung ohne Lösungsmittel aus, so ist das Ergebnis kein besseres, nachstehende Tabelle gibt einen Ueberblick über die ungefähren Mengen der Reaktionsprodukte:

	Benzol	
	mit	ohne
Primäres Amin bzw. Alkohol	29%	24%
Sekundäres Amin	5%	4%
Tertiäres Amin	28%	29%
Quartäre Ammoniumbase	5%	5%
	67%	62%

Lebenslauf.

Ich, Walter Schmid, bin am 16. Dezember 1909 in Nagold als Sohn des verst. Amtsgerichtsrats Hermann Schmid und seiner verst. Ehefrau, Emma geb. Röhm, geboren. Vom Frühjahr 1917 bis Frühjahr 1920 besuchte ich die Volksschule, von Frühjahr 1920 bis Frühjahr 1926 die Realschule in Weinsberg und von Frühjahr 1926 bis Frühjahr 1930 die Oberrealschule in Heilbronn a. N., woselbst ich im Frühjahr 1930 die Reifeprüfung ablegte. Vom Sommersemester 1930 bis Sommersemester 1932 studierte ich an der Universität Tübingen Chemie, und bestand daselbst im gleichen Sommersemester das erste Verbandsexamen. Im Wintersemester 1932/33 studierte ich an der Universität Wien und kehrte im Sommersemester 1933 wieder an die Universität Tübingen zurück, woselbst ich im Wintersemester 1933/34 mein zweites Verbandsexamen ablegte. Von Februar des Wintersemesters 1933/34 bis Sommer 1936 arbeitete ich unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Walter Theilacker an meiner Dissertation.